

**Анатолій ГАЛАМАЙ, Андрій ПОБЕРЕЖСЬКИЙ, Софія ГРИНІВ,
Сергій ВОВНЮК, Дарія СИДОР, Ярослава ЯРЕМЧУК, Софія МАКСИМУК,
Оксана ОЛІЙОВИЧ-ГЛАДКА, Людмила БІЛИК**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

**ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
ЕВАПОРИТОВИХ ФОРМАЦІЙ ЄВРАЗІЇ
У КОНТЕКСТІ ЕВОЛЮЦІЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ
МОРСЬКОЇ ВОДИ ПРОТЯГОМ ФАНЕРОЗОЮ**

На основі нових даних, отриманих для характеристики хімічного складу морської води раннього палеозою та середнього мезозою, уточнено ділянки кривої еволюції хімічного складу морської води у фанерозої на етапах її хлоркальцієвого типу. Проведені дослідження ізотопного складу сірки пермських евапоритів і розсолів флюїдних включень у галіті пермі показали, що коливання хімічного складу морської води в часових межах окремих періодів фанерозою підтверджуються еволюцією ізотопного складу розчиненого сульфату морських вод і свідчать про взаємопов'язаність процесів земної еволюції, що мають не локальний, а глобальний характер. Особливості асоціацій глинистих мінералів евапоритів корелюють зі зміною хімічного типу морської води протягом фанерозою, а основним чинником, що визначає склад асоціацій глинистих мінералів евапоритових формацій фанерозою, був хімічний тип морської води, з якої формувалися розсоли солеродних басейнів. Геохімічні дослідження розсіяної органічної речовини та рідких включень з вуглеводневою фазою в галогенних відкладах дозволяють використовувати їх для прогнозу перспективності площ нафтогазоносних провінцій щодо наявності покладів нафти і газу. Проведені газохімічні дослідження четвертинних відкладів Закарпатського прогину довели свою ефективність для оцінки перспективи флюїдонасичення виявлених сейсмозвідною структур при пошукових роботах на нафту і газ та дозволили виокремити пріоритетні ділянки для розміщення пошуково-розвідувального буріння на вуглеводні.

Ключові слова: флюїдні включення, галіт, солеродний басейн, морська вода.

Вступ. У зв'язку з особливостями формування комплексу корисних копалин, які залежать від хімічного типу морської води, актуальними є питання уточнення меж коливань хімічного складу морської води у фанерозої за результатами дослідження раніше невивчених солеродних басейнів, встановлення й оцінки ролі вторинних факторів, які впливали на зміну компонентного

складу вод окремих басейнів чи суббасейнів. Також дискусійним залишається питання встановлення геохімічних критеріїв зв'язку солених й осадових відкладів фанерозою та покладів вуглеводнів. Геохімічне вивчення осадових відкладів евапоритових формацій дозволяє з'ясувати як особливості седиментації в солеродних басейнах фанерозою, так і особливості міграції окремих компонентів у солених товщах.

Мета роботи – отримання додаткових даних хімічного складу розсолів давніх солеродних басейнів для реконструкції хімічного складу морської води; мінералого-геохімічне дослідження галогенних відкладів у контексті вивчення питання взаємопов'язаності процесів земної еволюції; встановлення закономірностей зміни асоціацій аутигенних глинистих мінералів морських евапоритових формацій на фоні коливань хімічного складу морської води протягом фанерозою; дослідження органічної речовини солених відкладів флюїдних включень з нафтовою фазою в галіті та вуглеводневих газів четвертинних відкладів у зв'язку з можливістю їхнього використання для прогнозу і пошуків покладів вуглеводнів, розміщених під соляними покривками.

Наведені в роботі результати отримані при комплексних (термобарогеохімічних, мінералого-петрографічних, ізотопних, електронно-мікроскопічних, хімічних, рентгеноспектральних, рентгенодифрактометричних та ін.) дослідженнях палеозой-мезозойських солених та покривних четвертинних відкладів окремих евапоритових формацій Євразії.

Реконструкція хімічного складу морської води. Нагромадження значного фактичного матеріалу, отриманого здебільшого науковцями відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, дозволило виокремити глобальні вікові коливання хімічного складу морської води (від сульфатного до хлоркальцієвого типу) протягом останніх 545 млн років (Ковалевич, 1990; Demicco et al., 2005; Kovalevych & Vovnyuk, 2010 та ін.). Взявши за основу криву еволюції хімічного складу морської води у фанерозої, побудовану проф. В. М. Ковалевичем, ми доповнили її новими даними, отриманими по солеродних басейнах ордовіку (басейн Ордос, Китай) (рис. 1, А) і крейди (суббасейн Саванхет басейну Сакон Нахон, Лаос) (рис. 1, Б), а також встановили й оцінили роль вторинних чинників, які впливали на зміну хімічного складу вод морських басейнів.

На основі проведених досліджень галогенних відкладів, отримані нові дані для характеристики хімічного складу морської води раннього палеозою і мезозою: уточнені ділянки кривої еволюції, її хімічного складу у фанерозої на етапах хлоркальцієвого типу, а зокрема, окреслені межі коливань у складі розсолів солеродних басейнів йона кальцію, який визначає тип морської води (рис. 2, А).

Еволюційні зміни складу морської води в часовому відтинку 530–420 млн років. Дані вмісту головних йонів у розсолах солеродних басейнів кембрію, ордовіку і силуру отримані нами (ордовік) та іншими дослідниками (кембрій, силур) за різної концентрації вод. Зіставлення складу із визначенням абсолютного значення вмісту йона Ca^{2+} у розсолах можливе після їхнього урівноваження за вмістом калію чи магнію до однакової концентрації початку осадження галіту. Урівноваження розсолів за вмістом магнію (за компонентом,

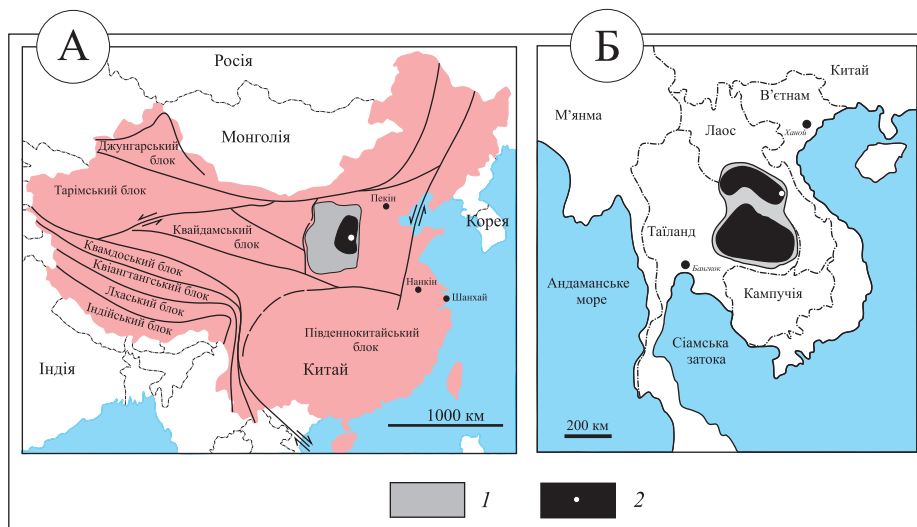


Рис. 1. Розміщення досліджених басейнів на сучасному суходолі: А – басейну Ордос (Bao et al., 2004); Б – Східноазійського басейну (Sone & Metcalfe, 2008); 1 – площа басейну; 2 – поширення соленосних відкладів та локалізація вивчених ділянок

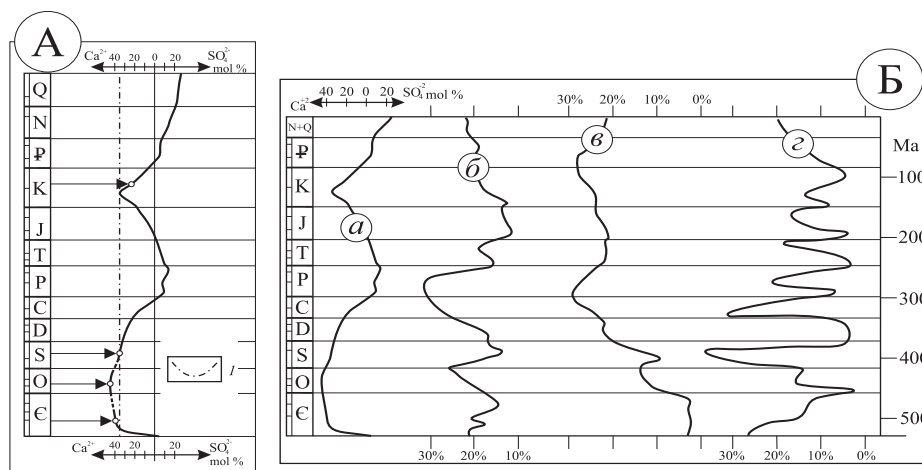


Рис. 2. Криві еволюції складу морської води і кисню атмосфери у фанерозі: А – уточнена крива складу морської води (Kovalevych & Vovnyuk, 2010 із новими доповненнями), згущеної до початку осадження галіту; 1 – теоретично можливий вміст Ca^{2+} у морській воді за сучасного складу атмосфери; Б – зіставлення кривих зміни вмісту O_2 в атмосфері з кривою еволюції складу морської води: а – вміст йонів SO_4 та Ca у морській воді; вміст O_2 : б – за даними (Bernier et al., 2007); в – за даними (Lenton et al., 2018); г – за даними (Large et al., 2019)

вміст якого найменше коливався під час еволюції морської води у фанерозі) показує, що кальцію в седиментаційних розсолах ордовицького басейну Ордос на початку стадії осадження галіту містилося приблизно 20 г/л, кембрійського Східносибірського – приблизно 17 г/л, силурійського Мічиган – приблизно 15 г/л. Однак теоретично розрахований вміст кальцію в згущеній

до осадження галіту морській воді хлоркальцієвого типу за сучасного складу атмосфери дорівнює 10 г/л (Ковалевич, 1990). Очевидно, аномально підвищений вміст кальцію в ранньопалеозойському океані зумовлений не лише змінами об'ємів потоків гідротермальних розчинів, що надходили в океан із серединно-океанічних хребтів (Demicco et al., 2005; Hardie, 1996), а передусім високим вмістом CO_2 в атмосфері, який також сприяв більш інтенсивному вивітрюванню порід континентів й океанічного дна, підвищенню розчинності карбонатів і виносу кальцію в океан. При зіставленні наведених у літературі кривих зміни складу атмосфери у фанерозої з кривою еволюції складу морської води проявляється ряд неузгодженостей (рис. 2, Б). На нашу думку, при інтерпретації спірних ділянок кривих вмісту кисню в атмосфері слід спиратися власне на дані хімічного складу морської води як на найбільш обґрунтовані завдяки використанню для досліджень унікальної інформації з первинних флюїдних включень у галіті.

Еволюційні зміни складу морської води в часовому відтинку 120–5 млн років. Ідентичність хімічного складу розсолів басейну Сакон Нахон в різних віддалених його частинах упродовж формування відкладів так званої нижньої соляної секції свідчить про подібність умов седиментації у всьому басейні. Встановлено, що незначні зміни співвідношення йонів у розсолах первинних флюїдних включень у галіті окремих стратиграфічних інтервалів північно-західної і південно-східної частин басейну пов'язані із впливом континентальних чинників. Хімічний склад постседиментаційних розсолів досліджуваного регіону суттєво відрізняється від седиментаційних вмістом йонів кальцію і калію, що є критерієм відсортування даних під час інтерпретації результатів, отриманих за первинними включеннями в галіті. У них різко – уп'ятеро – знижений вміст K^+ , натомість вміст Ca^{2+} збільшений у 3,5 рази. Згідно із цим критерієм, переважна більшість отриманих нами і іншими дослідниками даних по цьому басейну є придатною для розрахунку усередненого значення складу морської води альб-сеноманського часу задля характеристики її еволюції у фанерозої (рис. 3). Вміст кальцію у воді 112,2–93,5 млн років тому становив 24,3 mol %.

Зміна хімічного типу морських вод контролюється співвідношенням Ca^{2+} і SO_4^{2-} (Ковалевич, 1990; Horita et al., 2002; Kovalevych & Vovnyuk, 2010). Усереднені дані для шести досліджених етапів мезо-кайнозою показують суттєву і спрямовану еволюцію хімічного складу морських вод у часі, суть якої полягає переважно в поступовому зменшенні вмісту йона Ca^{2+} у напрямку від апту до мессінію (див. рис. 3). Деяке відхилення від закономірного збільшення вмісту йона SO_4^{2-} фіксується в еоцені й олігоцені, але воно може бути пов'язане із впливом локальних факторів на склад розсолів у басейнах цього віку, а також з обмеженим числом даних для них.

Мінералого-геохімічне вивчення галогенних відкладів. Встановлені за флюїдними включеннями в галіті два мегацикли вікових змін у складі морської води узгоджуються з багатьма відомими (чисельно або якісно характеризованими) процесами в еволюції земної кори: віковими евстатичними коливаннями рівня океану; змінами швидкості спредингу і формування океанічної кори; варіаціями клімату та ізотопного складу багатьох хімічних елементів осадових відкладів і деякими іншими (Ковалевич, 1990).

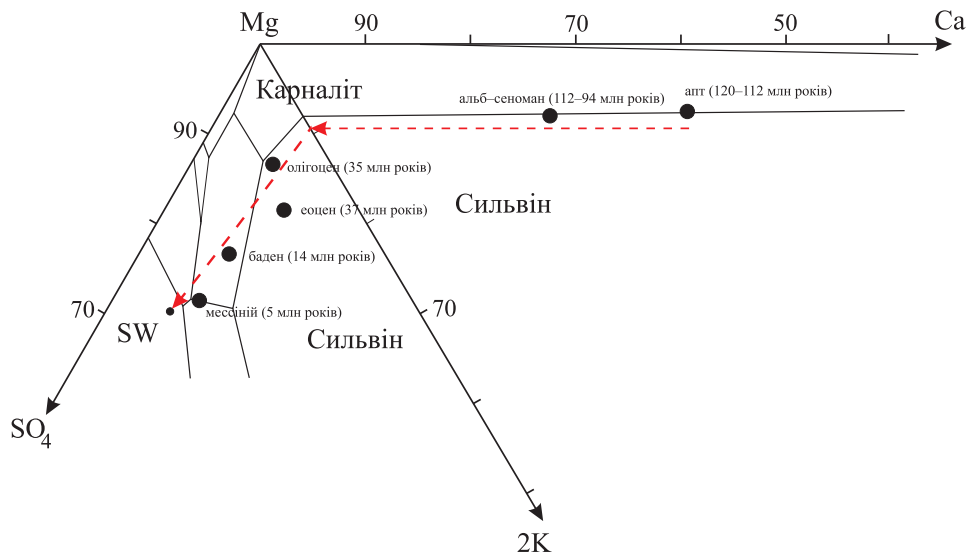


Рис. 3. Еволюція складу морської води в часовому відтинку 120–5 млн років.

Точки складу розсолів: дані складу морських розсолів кайнозойських басейнів, отримані С. Ayora, J. Garcia Veigas, J. Pueyo, B. Lazar, H. Holland, H. Zimmermann, О. Й. Петриченком, В. М. Ковалевичем, А. В. Побережським, А. Р. Галамаєм.

Точки хімічного складу, поставлені за даними робіт (Галамай & Meng, 2020; Ковалевич & Вовнюк, 2010; Galamay & Bukowski, 2011), у яких наведено власні нові результати досліджень і здійснено узагальнення та аналіз літературних даних

Кореляція ізотопного складу сірки пермських морських евапоритів зі змінами вмісту сульфат-йона в розсолах морських солеродних басейнів. Ми детально дослідили флюїдні включення в галіті та ангідрит нижньопермського (кунгурського) Верхньопечорського басейну. Хімічний склад розчинів первинних флюїдних включень вивчено в 6 зразках галіту св. 12 і 15. Проведено понад 60 аналізів. Ізотопний склад ангідриту визначений у 24 зразках із дев'яти свердловин (рис. 4).

Для дослідження хімічного складу включень у галіті використовувався ультрамікрохімічний метод (Петриченко, 1973). Ізотопні аналізи ($\delta^{34}\text{S}$) ангідриту проводили дві лабораторії: Australian Laboratory Services (ALS) Laboratory Group та Оху-Anion Stable Isotope Consortium (OASIC) у Державному університеті Луїзіани. Дослідження проводили з допомогою мас-спектрометра MAT 253, поєднаного з елементним аналізатором Costech ECS 4010. Ізотопні аналізи сірки були нормалізовані до стандарту VCDT. Усі отримані значення відтворювані до 0,2 ‰.

Отримані з допомогою ультрамікрохімічного методу дані свідчать про те, що основним джерелом солей Верхньопечорського басейну була морська вода сульфатного типу. Концентрація розсолів під час кристалізації солей підвищувалася поступово (св. 12). Але на окремих ділянках (св. 15) у розсолах швидко збільшувався вміст йонів К, Mg, SO_4 до рівня сильвінової стадії. Як відомо, морська вода пермсько-тріасового періоду відповідала сульфатному типу, але порівняно із сучасною характеризувався значно зниженим вмістом

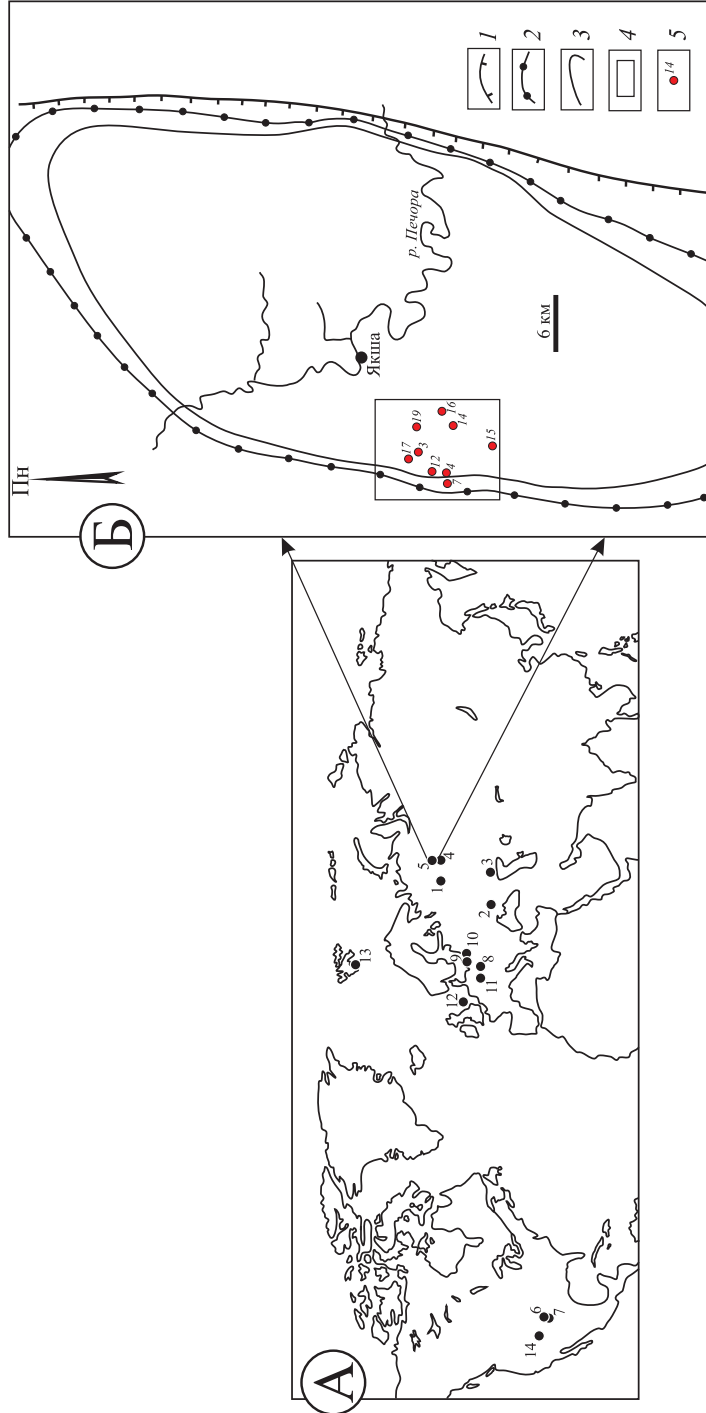


Рис. 4. Пермські солеродні басейни:

А – локалізація басейнів чи їхніх частин на Європейському і Північноамериканському континентах: 1 – Двінсько-Сухоносський; 2 – Дніпровсько-Донецький; 3 – Прикаспійський; 4 – Верхньокамський; 5 – Верхньокамський; 6 – Пало-Дуро; 7 – Делавер; 8 – Цехштейновий (південно-західна Польща); 9 – Цехштейновий (північна Польща); 10 – Цехштейновий (Прибалтика, Росія); 11 – Цехштейновий (Німеччина); 12 – Цехштейновий (Північне море); 13 – Шпіцберген; 14 – Денвер; Б – схематична карта Верхньопечорського калієносного басейну (Раєвський і др., 1973): 1 – границя поширення відкладів іренського горизонту; 2 – границя солених відкладів; 3 – границя поширення покладів і проявів калійних солей; 4 – площа західної ділянки пошуку калійних солей ЗАТ «Міреко»; 5 – номери свердловин, із керна яких відібрані зразки

сульфат-йона (Lowenstein et al., 2005). Отримані дані підтверджують уявлення про сульфатний тип морської води в пермо-тріасі та різко знижений вміст йона SO_4^{2-} у пермській морській воді кунгурського часу. Верхньопечорський, Верхньокамський і Прикаспійський басейни в кунгурський час входили в систему єдиного Східноєвропейського басейну. Дотепер вважалося, що в згущеній до стадії осадження галіту кунгурській морській воді вміст SO_4^{2-} становив 2–5 г/л, тобто 3,2 mol %. Ми узагальнили наші нові і літературні дані хімічного складу розсолів включень у галіті із низів кунгурських соленосних товщ, що характеризують невисокі (нижче стадії осадження калійних солей) стадії осадження галіту з морської води. Під час концентрування розсолів у Верхньопечорському і Прикаспійському солеродних басейнах вміст SO_4^{2-} у них підвищувався та часом досягав 28,7 г/л (Верхньопечорський басейн, наші нові дані) і навіть 41,2 г/л (Прикаспійський басейн (Московский, 1983)). Водночас у Верхньокамському басейні відбувалося закономірне зниження вмісту сульфат-йона в розсолах у міру соленагромадження до 0,5 г/л перед осадженням калійних солей, а в середньому його вміст у цьому басейні становив лише 4,4 г/л (Kovalevych et al., 2002), що, очевидно, слід пов'язувати із поступовим знесульфаченням морських розсолів у підготовчих басейнах. Отже, у згущеній до осадження галіту кунгурській морській воді вміст SO_4^{2-} становив приблизно 5,5 mol % (рис. 5).

За результатами ізотопних досліджень, $\delta^{34}\text{S}$ сірки ангідриту Верхньопечорського басейну коливається від +12,6 до +15,1 ‰ (середнє значення $13,9 \pm 0,7$ ‰). Вузкий діапазон отриманих значень свідчить про незначне фракціонування ізотопів сірки. Встановлено, що визначальним чинником їхнього фракціонування був ускладнений обмін міжкристальних і наддонних розсолів під час бактеріальної сульфат-редукції. Згідно з обробленими даними $\delta^{34}\text{S}$ ангідриту пермських морських евапоритових відкладів, які утворилися за незначного впливу континентального стоку і процесів фракціонування

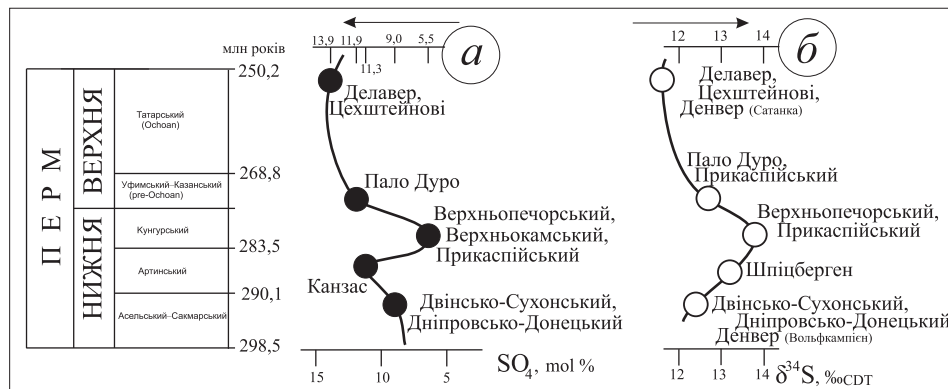


Рис. 5. Кореляція між $\delta^{34}\text{S}$ ангідриту морських евапоритів пермі та вмістом сульфат-йона в розсолах пермських солеродних басейнів (наші нові та узагальнені літературні дані):

a – вміст сульфат-йона в розсолах; *б* – значення $\delta^{34}\text{S}$ ангідриту пермських соленосних басейнів (Галамай и др., 2013; Ковалевич & Вовнюк, 2010; Galamay et al., 2016)

ізоотопів, ізоотопний склад сірки ангідриту кунгурських евапоритів дещо відрізняється збагаченістю важким ізоотопом (^{34}S) порівняно з ангідритом асельсько-артинського та уфимсько-татарського віку. Зіставлення кривих ізоотопного складу сірки ангідриту з кривою вмісту SO_4^{2-} у морських водах свідчить про існування оберненої кореляції між цими базами даних (див. рис. 5). Отже, уявлення про еволюцію хімічного складу морської води в часових межах окремих періодів фанерозою підтверджується еволюцією ізоотопного складу розчиненого сульфату морських вод. Чітка кореляція між масивами даних вмісту сульфат-йона в морській воді та $\delta^{34}\text{S}$ евапоритів свідчить про взаємопов'язаність процесів земної еволюції, що мають не локальний, а глобальний характер.

Закономірності зміни асоціацій аутигенних глинистих мінералів морських евапоритових формацій. Глинисті мінерали є індикаторами геохімічних умов середовища осадоагромадження та постседиментаційного перетворення порід. На зміну фізико-хімічних умов глинисті мінерали відповідають трансформаційними перетвореннями – переходять у стійкі мінеральні форми (Франк-Каменецкий и др., 1983; Robinson et al., 2002; Schiffman & Staudigel, 1995). Упродовж евапоритового процесу головними чинниками трансформації глинистих мінералів є концентрація та хімічний склад розсолів.

Еволюція хімічного складу морської води, яка на сьогодні вважається загальноновизною (Horita et al., 2002; Kovalevich et al., 1998; Lowenstein et al., 2001), дозволяє припустити пов'язану з нею зміну аутигенних глинистих мінералів морських соленосних відкладів.

Метою нашого дослідження було виявлення вікових змін асоціацій глинистих мінералів морських соленосних відкладів протягом фанерозою та з'ясування ролі і значимості глобальних та локальних факторів на формування цих асоціацій. Робота продовжує дослідження попередніх років (Яремчук, 2010) на оновленому фактичному матеріалі, доповненому новими опублікованими даними та проведеним нами вивченням асоціацій глинистих мінералів евапоритових формацій Євразії (Яремчук та ін., 2017, 2020; Iaremchuk et al., 2017).

Для виявлення залежності асоціацій глинистих мінералів соленосних відкладів від хімічного типу морської води можуть бути використані лише аутигенні глинисті мінерали евапоритових формацій морської генези. Алютигенні алюмосилікати, потрапляючи у вигляді теригенного та пірокластичного матеріалу в гіперсолоне середовище солеродного басейну, руйнувалися або перебудовувалися даючи початок аутигенним – трансформованим чи новоутвореним глинистим мінералам (Франк-Каменецкий и др., 1983; Dupoyet de Segonzac, 1970). Вважають, що переважна більшість глинистих мінералів евапоритових відкладів є аутигенними (Коссовская & Дриц, 1975; Соколова, 1982; Pozo & Calvo, 2018).

Фактичним матеріалом, на якому базувалися наші висновки, слугували опубліковані результати дослідження глинистих мінералів 38 морських евапоритових формацій фанерозою та верхнього протерозою різних континентів, наведені в 74 опублікованих роботах. Із узагальнених формацій: 23 – утворені на етапах сульфатного типу морської води; 15 – на етапах хлоркальцієвого типу. Найбільшу кількість формацій ми розглянули для евапоритів

пермі (7 формацій) та девону (5 формацій), для ордовику в нас даних немає. Усі розглянуті евапоритові формації розташовані на континентах Північної півкулі Землі: Євразії, Африці, Північній Америці (рис. 6).

Узагальнені евапоритові формації, на нашу думку, являють собою репрезентативну вибірку для обґрунтування залежності асоціацій глинистих мінералів евапоритів як від стадії згущення розсолів, так і від хімічного типу морської води протягом фанерозою. Нерівномірне поширення цих формацій зумовлене нерівномірним віковим розподілом соленосних відкладів.

Оскільки глинисті мінерали чутливо реагують на зміну концентрації розсолів солеродного басейну, порівняння асоціацій глинистих мінералів для етапів морської води різного хімічного типу ми проводили окремо для відкладів різних фацій – гіпсоангідритової, кам'яної солі та калійних солей, тобто, глинисті мінерали розглядаємо за стадіями згущення розсолів – окремо для сульфатно-карбонатної (1,5–3,9), галітової (3,9–26,1) та стадії осадження калійних солей (понад 26,1) – діапазони концентрації (K^+ , г/л) для різних стадій згущення розсолів наведені за М. А. McCaffrey зі співавторами (McCaffrey et al., 1987).

В узагальнених публікаціях асоціації глинистих мінералів соленосних відкладів переважно складені двома чи трьома мінералами. Для сульфатного хімічного типу у відкладах усіх стадій згущення в асоціаціях трапляється більше мінералів – 5–8, для хлоркальцієвого типу – найбільша кількість мінералів в асоціаціях зазвичай становить чотири (і лише по одному разу – п'ять і шість мінералів).

За теоретичними уявленнями, при згущенні розсолів солеродного басейну трансформаційні процеси ведуть до зменшення кількості глинистих мінералів – низка глинистих мінералів (каолінит, монтморилоніт, коренсит та невпорядковані змішаношаруваті утворення) є нестійкими в гіперсолоному середовищі і трансформуються, пристосовуючись до нових умов. При цьому також зменшується їхній вміст – з основних мінералів вони переходять у розряд домішок. У кінцевому результаті це призводить до їхнього зникнення та зменшення кількості мінералів в асоціації, а у відкладах стадії осадження калійних солей часто залишаються лише гідролюда і хлорит.

Очікуваному напрямку трансформаційних перетворень суперечить склад асоціацій глинистих мінералів калійних порід – евапоритів вищої стадії згущення розсолів, які часом містять 3–4 мінерали, а у кількох випадках – велику кількість (5–8 мінералів), серед них і 2–3 змішаношаруваті утворення та навіть монтморилоніт, що пояснюється впливом інтенсивного одновікового вулканізму.

Асоціації глинистих мінералів евапоритів, які утворилися упродовж етапів, коли морська вода була сульфатного чи хлоркальцієвого хімічного типу, відрізняються набором глинистих мінералів. Сульфатний тип морської води характеризується більшою кількістю мінералів в асоціаціях і більшим розмаїттям глинистих мінералів. Спільними для двох типів морської води є гідролюда та хлорит; монтморилоніт та змішаношаруваті утворення (гідролюда-монтморилоніт, хлорит-монтморилоніт, хлорит-вермикуліт), хоча і характерні для обох типів, для сульфатного типу морської води трапляються частіше. Але є кілька глинистих мінералів, які переважно пов'язані з

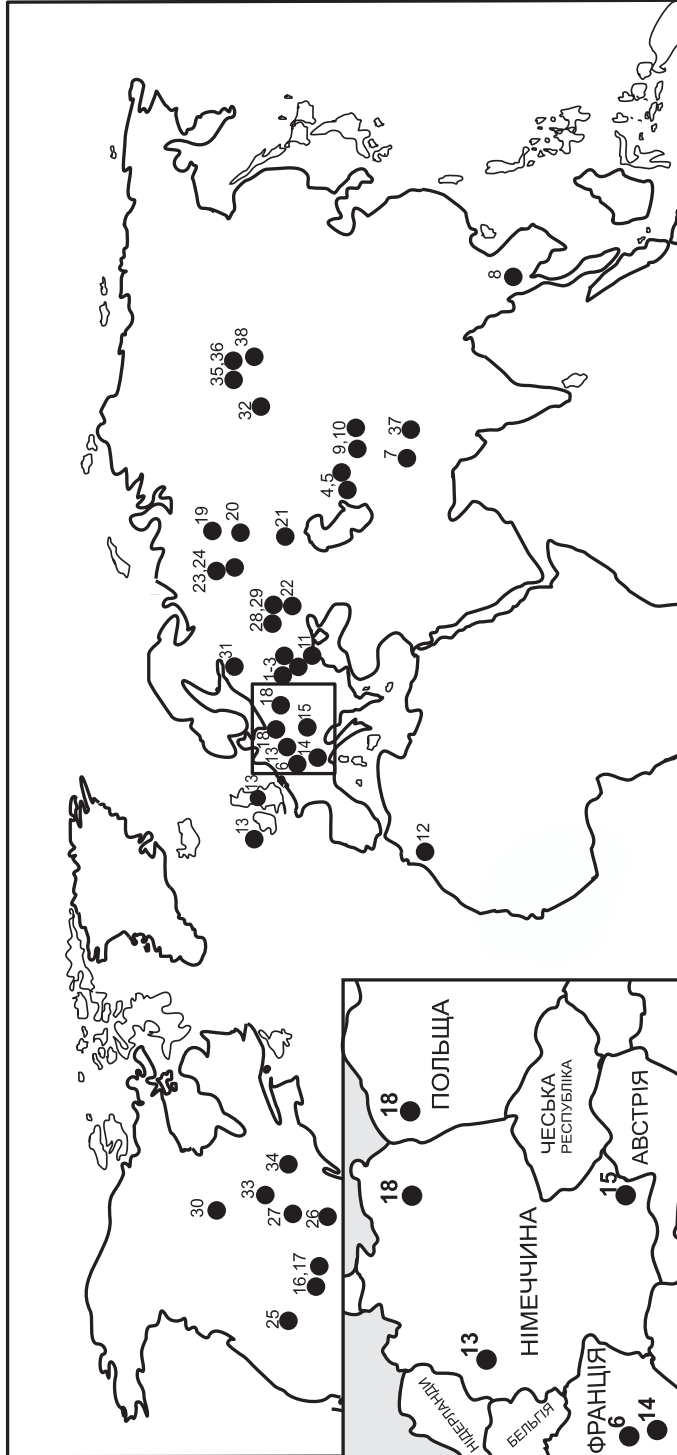


Рис. 6. Схема розташування евапоритових формацій фанерозою Світу, асоціації глинистих мінералів з яких узагальнені в цьому дослідженні. Неоген: 1, 2, 3 – Карпатський регіон, Україна. Палеоген: 4, 5 – Фергана, Узбекистан; 6 – Ельзас, Франція; 7 – Бахалдар Хель, Пакистан. Крейда: 8 – Маха Сарахам, Тайланд; 9 – Карабиль, Таджикистан. Юра: 10 – Тюбегатан, Кизил-Мазар, Ак-баш, Тут-Булак, Таджикистан; 11 – Передобруджа, Україна. Тріас: 12 – Демнат, Месета, Північна Африка; 13, 14 – кейпер, мушелькальк, Німеччина, Англія, Франція; 15 – бунтзандштейн, Баварія. Перм: 16, 17 – Кастіл, Саладо, США; 18 – цехштейн, Польща, Німеччина; 19, 20 – Передуралля, Росія; 21 – Передуралля, Росія, Індер, Казахстан; 22 – Донбас, Україна. Карбон: 23, 24 – Східноєвропейська платформа, Росія; 25 – Ормоза, США; 26, 27 – Маккредд, Сент-Луїс, США. Девон: 28 – Прип'ятська западина, Білорусь; 29 – Дніпровсько-Донецька западина, Україна; 30 – Прерія, Канада; 31 – Балтійська синекліза, Прибалтика; 32 – Туз-Гар, Росія. Силур: 33, 34 – Саліна, Вернон, США. Кембрій: 35, 36 – Іркутський амфітеатр, Росія. Верхній протерозой: 37 – Соляний кряж, Пакистан; 38 – Іркутський амфітеатр, Росія

евапоритами, утвореними на етапах сульфатного типу морської води – це високомагнезійні глинисті мінерали: Mg-коренсит, палигорскіт, сепіоліт, тальк (Yaremchuk et al., 2020b).

Високомагнезійні мінерали в евапоритах фанерозою поширені досить нерівномірно (є у 24 формаціях із 38) – вони частіше трапляються у відкладах, які утворилися з морської води сульфатного типу (18 формацій), і у кожній з цих формацій описано по кілька таких мінералів. У відкладах, які утворилися на етапах хлоркальцієвого типу морської води, високомагнезійні мінерали присутні рідше і в меншій кількості – по одному в шести формаціях (рис. 7). Як видно з рисунка, високомагнезійні глинисті мінерали переважно пов'язані з етапами сульфатного типу морської води, які корелюють з максимумами кривої розподілу магнію протягом фанерозою.

Отже, при порівнянні асоціацій глинистих мінералів різновікових евапоритів виявлено, що для евапоритів, утворених на етапах сульфатного типу, характерна як більша кількість, так і більше розмаїття глинистих мінералів – в асоціаціях частіше трапляються монтморилоніт та змішаношаруваті утворення, а також високомагнезійні глинисті мінерали: Mg-коренсит, палигорскіт, сепіоліт, тальк. Основними чинниками, які впливали на склад асоціацій глинистих мінералів евапоритових формацій фанерозою, були хімічний тип морської води, з якої формувалися розсоли евапоритових басейнів, концентрація цих розсолів та потрапляння в басейни пірокластичного матеріалу одновікової з евапоритовим процесом вулканічної діяльності (Yaremchuk et al., 2020a).

Кореляція асоціацій глинистих мінералів з віковими змінами хімічного типу морської води свідчить, що глобальні процеси в історії Землі впливали на формування асоціацій глинистих мінералів морських соленосних відкладів.

Дослідження органічної речовини соленосних відкладів, флюїдних включень з нафтовою фазою в галіті та вуглеводневих газів четвертинних відкладів. Основними чинниками механізму перенесення вуглеводневих (ВВ) компонентів є наявність градієнта тисків (фільтрація) і хімічного потенціалу силового поля (дифузія). У природних умовах нафтогазозносних басейнів завжди існує різниця вказаних потенціалів, унаслідок чого сліди вуглеводнів, які мігрують, простежуються над покладами нафти і газу всюди: у породах і ґрунтах, підземних та поверхневих водах, сніговому покриві, мікрофлорі і рослинах. Наявні дані свідчать про те, що вертикальній міграції вуглеводнів не перешкоджають значні товщі малопроникних порід і геохімічні прогнози успішно реалізуються при заляганні продуктивних відкладів на глибинах 5–6 км. Не може бути суттєвим обмеженням і наявність соляних екранів.

Органічна речовина соленосних відкладів та флюїдів включення з вуглеводневою фазою в галіті. Ореолі розсіювання покладів вуглеводнів у кам'яній солі переважно проявляються такими ознаками, як наявність включень із краплинами нафти в галіті та підвищений (> 50 %) вміст метану в розчинах вторинних флюїдних включень у цьому мінералі (Галамай, 2001; Галамай & Бараненко, 2004; Литвинюк, 2007 та ін.). Із початку 2000-х років для обґрунтованої діагностики алохтонних ВВ компонентів у соленосних відкладах і прогнозу на цій основі покладів нафти і газу почали вивчати ізотопний

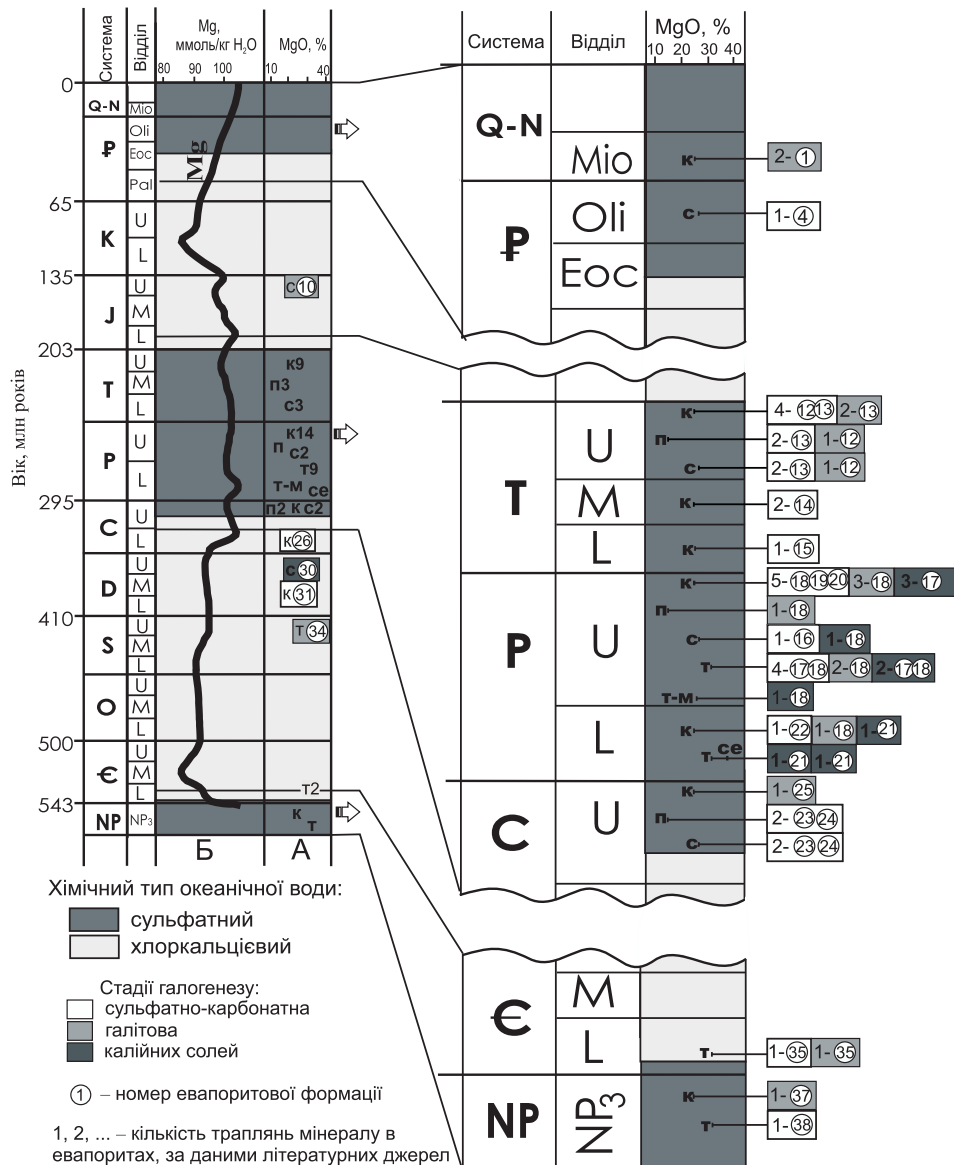


Рис. 7. Поширення високомагнезіальних глинистих мінералів соленосних відкладів фанерозою різних стадій галогенезу (А) на фоні змін хімічного складу морської води (Hardie, 1996; Kovalevich et al., 1998) і коливання в ній вмісту магнію (Б) (Hardie, 1996). Високомагнезіальні мінерали: к – коренсит; п – палигорскіт; с – сепіоліт; т – тальк; т-м – тальк-монтморилоніт; се – серпентин. Номери формацій, евапорити яких містять високомагнезіальні глинисті мінерали, відповідають номерам на рис. 6

склад бітумів кам'яної солі. Такі дослідження провели для низки розрізів у трьох нафтогазоносних регіонах – у Польщі, Україні і Росії (Kovalevych et al., 2008; Więśław et al., 2008), де здебільшого соляні відклади є екранами для ВВ покладів. Вивчення фазового складу включень у галіті та геохімічні дослідження бітумів кам'яної солі в комплексі важливі для визначення генетичного типу ореолів розсіювання вуглеводнів. Саме за даними цих досліджень

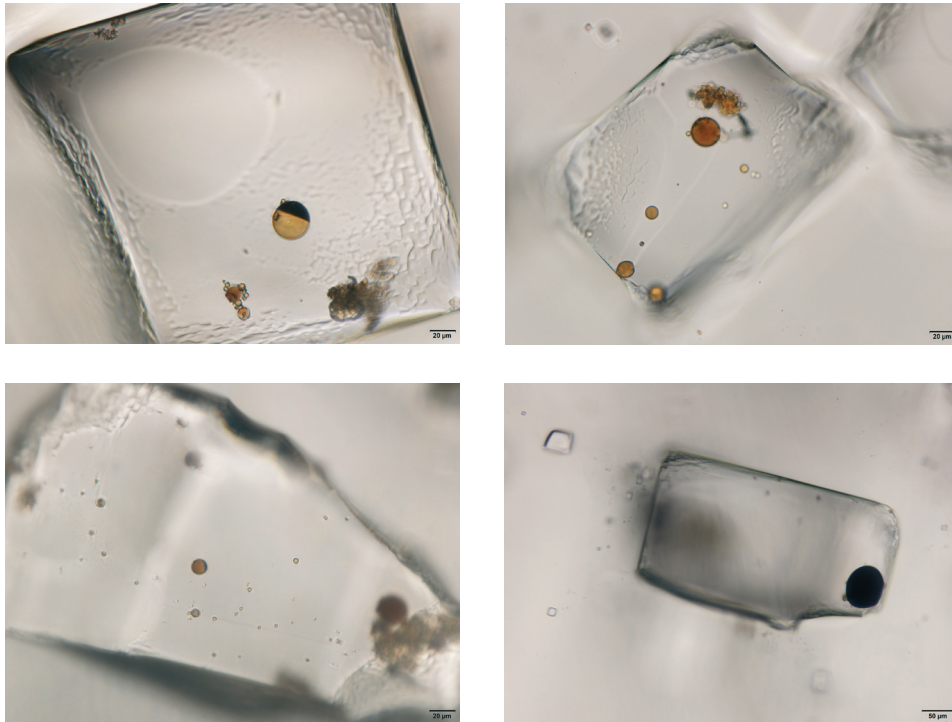


Рис. 8. Флюїдні включення з вуглеводневою фазою в галіті Тимано-Печорського нафтогазоносного регіону, Якшинське родовище калійно-магнієвих солей (поклади вуглеводнів наявні)

обґрунтовуються критерії зв'язку ореолів розсіювання вуглеводнів із нафтогазовими покладами в підстильних відкладах. Щоб довести ефективність застосування подібного комплексного вивчення соленосних відкладів для прогнозу нафтогазових покладів, виникла потреба розширення географії досліджень на інші нафтогазоносні провінції. У співпраці з науковцями Інституту геології Комі НЦ УрВ РАН ми провели вивчення рідких включень у галіті з вуглеводневою фазою та розсіяної органічної речовини в соляних породах і глинисто-галопелітових прошарках Якшинського родовища калійно-магнієвих солей (Тимано-Печорська нафтогазоносна провінція). Важливість вивчення саме цього розрізу полягала в тому, що в південній частині Верхньопечорської западини розташовані газові поклади, а за геофізичними даними встановлені структурні пастки із ВВ скупченнями (Дьяконов и др., 2002). Тобто, це є класичний соляний розріз із наявними нафтогазовими покладами в підсольових відкладах.

Рідкі вуглеводні у флюїдних включеннях у галіті досліджуваного розрізу представлені у вигляді бурих і світло-жовтих мікрокрапинок маслянистої рідини. Вони виявлені у включеннях усіх зразків із пласта підстильної кам'яної солі (рис. 8). Включення з ВВ фазою розміщуються хаотично як у зональних структурах галіту, так і у водянопрозорих перекристалізованих частинах структур і часто приурочені до залікованих мікротріщин. В ультрафіолетовому світлі ВВ мікрокраплини дають жовте чи червонувате світіння, що свідчить про їхню органічну природу і присутність у складі

маслянисто-смолистих речовин. Спектри комбінаційного розсіювання ВВ мікрокраплин мають сильну флуоресценцію у видимій частині спектра, характерну для сполук нафтового ряду. Інколи поверхня мікрокраплин частково або повністю покрита темною кіркою. На спектрах комбінаційного розсіювання подібних темних фаз встановлено наявність двох ліній: ~ 1580 і ~ 1350 cm^{-1} , характерних для високовуглецевих речовин.

Результати дослідження ВВ насиченої та ароматичної фракції бітумоїдів, дані по $C_{\text{орг}}$ і $\beta_{\text{ХБ}}$ свідчать про те, що органічна речовина солей калійного покладу і покривної товщі солі Якшинського родовища (св. 15) є автохтонною і термічно слабкоперетвореною. У бітумоїдах підстильної кам'яної солі та відкладах, що містять сіль, присутня значна частка алохтонних вуглеводнів, що мають невисокий ступінь зрілості. Можливим екраном, що перешкоджає їхній міграції в калійні відклади, які залягають вище, є галопеліти та прошкирки кам'яної солі із значним вмістом галопелітового і глинисто-галопелітового матеріалу (потужністю до 15 см), які в значній кількості локалізовані на глибинах 325–352 м у верхній частині пласта підстильної кам'яної солі. Вірогідно, що встановлені алохтонні бітумоїди є незрілими конденсатами, що мігрували з поруч розташованих газових і газоконденсатних покладів півдня внутрішньої частини Верхньопечорської западини. При цьому хімічний тип генерованих незрілих вуглеводнів і фазовий стан скупчень залежали від літофаціальних умов осадоагромадження, типу вихідної органічної речовини, її хімічного складу, вмісту в ній мікрокомпонентів і стадійності катагенезу. Отже, отримані дані однозначно підтверджують наявність у підсолевих відкладах ВВ скупчень. Розширення географії комплексних геохімічних досліджень розсіяної органічної речовини соленосних відкладів на інші, ще не досліджені в цьому плані нафтогазоносні провінції засвідчує їхню важливість для визначення генетичного типу ВВ компонентів осадових відкладів.

Аномальні концентрації вуглеводневих сполук у четвертинних відкладах як показник нафтогазоперспективності геологічного розрізу. Нагромадження вуглеводнів у верхніх осадових комплексах унаслідок диференціації інтенсивності вертикального масопереносу зумовлює появу полів аномальних концентрацій, що дає потенційні можливості отримання прямої інформації про нафтогазоносність надр. На виявлення полів концентрацій та оцінку перспектив нафтогазоносності геологічних об'єктів спрямовані геохімічні методи пошуку нафти і газу. Досвід застосування геохімічних методів пошуків вуглеводнів у Карпатському регіоні довів їхню ефективність для прогнозу нафтогазоносності розрізу локальних структур, встановивши тісний зв'язок між аномальними величинами геохімічних параметрів і флюїдонасиченістю структур (Максимук, 2012; Максимук & Бодлак, 2015).

Геохімічні і структурно-тектонічні дослідження, які ми провели в Закарпатському прогині (у Солотвинській западині на Липчанській і Солотвинській площах, у Мукачівській – на Латорицькій площі), дозволили виокремити перспективні для пошуків пасток вуглеводнів структури (Дучук & Максимук, 2019).

Геохімічні дослідження проведені методом газогеохімічної зйомки на основі вивчення закономірностей просторових змін концентрації вуглеводневих сполук у літосфері. Об'єктом вивчення були приповерхневі гази трьох

форм знаходження (сорбовані породою, вільного простору порід, природний потік газу із надр Землі в атмосферу).

За результатами досліджень побудовані карти розподілу метану, гомологів метану і важких вуглеводнів із виділенням зон прояву їхніх аномальних концентрацій. Встановлено просторове співвідношення цих зон зі структурами, виявленими сейсмозвідувальними роботами на даних площах.

Л і п ч а н с ь к а площа. Поля аномальних концентрацій вуглеводневих сполук локалізовано на південній монокліналі та північно-східному крилі Ліпчанської структури. За результатами комплексу робіт найбільш вірогідний пошуковий інтерес представлятиме склепінна частина складки по до-неогенових і неогенових відкладах.

С о л о т в и н с ь к а площа. У 2000-х роках на площі проведено комплексні геофізичні і геохімічні дослідження з метою уточнення геологічної будови Апшицької та Солотвинської структур і вивчення геологічної будови Дібровської структури, результатом яких було відкриття 2005 року Дібровського родовища газу. Свердловиною Солотвино-22 встановлено промислово газоносність олігоценних відкладів (грушівська світа).

За результатами газогеохімічних досліджень ми виокремили декілька полів аномального вмісту вуглеводневих сполук у приповерхневих відкладах, групування яких сформували дві зони субширотного простягання: одна – у північній частині площі, на захід від св. Апшиця-1, друга – у південній, над склепінними частинами Дібровської та Солотвинської структур. Ще одна комплексна геохімічна аномалія відкривається на північ від св. Солотвино-21. Отримані результати корелюються з даними літогазогеохімічних досліджень, проведених над Солотвинським газовим родовищем у мілких свердловинах 1983 р., якими встановлена у складі вуглеводневих газів велика кількість гомологів метану, характерних для покладу нафти або газоконденсату.

За результатами комплексних досліджень рекомендовано буріння трьох розвідувальних свердловин у межах Дібровської структури. Згодом, 2014 р., нафтогазоперспективність об'єкта була доведена розкриттям газоносних горизонтів нижньотереблянського комплексу св. Солотвино-15.

Л а т о р и ц ь к а площа. На Вінківській структурі аномальні концентрації вуглеводневих сполук приурочені до її апікальної частини. У межах Тисянської структури одне з полів аномальних концентрацій важких вуглеводнів приурочене до її апікальної частини, друге – до її північного крила. Аномальне поле концентрації метану повторює конфігурацію цієї структури, хоча і зміщене на схід. У межах Північно-Доброньської структури також фіксуємо підвищений вміст гомологів метану і важких вуглеводнів, хоча характер відображення в геохімічних полях більш локальний і менш контрастний. Аномалії метану в апікальній частині відсутні.

Оптимізовані геохімічними аномаліями структури в Закарпатському прогині, виокремлені за результатами геофізичних досліджень (Ліпчанська, Солотвинська, Дібровська, Вінківська, Тисянська, Північно-Доброньська), є пріоритетними для розміщення пошуково-розвідувального буріння на нафту і газ.

Висновки. Проведені дослідження солених відкладів надають нові дані для характеристики хімічного складу морської води раннього палеозою і середнього мезозою. Зокрема, вивчено включення в галіті з низки нових

розрізів – солей ордовику (на території КНР) і крейди (на території Лаосу). Уточнено ділянки кривої еволюції хімічного складу морської води у фанерозої на етапах її хлоркальцієвого типу, а саме – окреслено межі коливань у складі розсолів солеродних басейнів йона кальцію, який визначає тип морської води. Вміст кальцію в згущеній до осадження галіту морській воді 485 млн років тому становив 45,6 mol %, а 112,2–93,5 млн років тому – 24,3 mol %.

Шляхом аналізу раніше опублікованого і нового фактичного матеріалу встановлено, що ізотопний склад сірки пермських евапоритів обернено корелюється із вмістом сульфат-йона морських розсолів солеродних басейнів пермі. Отже, еволюція хімічного складу морської води в часових межах окремих періодів фанерозою, зокрема в пермі, підтверджується еволюцією ізотопного складу розчиненого сульфату морських вод.

За даними узагальнення 38 морських евапоритових формацій фанерозою виявлено, що особливості асоціацій глинистих мінералів евапоритів корелюють зі зміною хімічного типу морської води протягом фанерозою. Асоціації глинистих мінералів, утворених на етапах сульфатного типу морської води, характеризуються більшим набором мінералів, серед яких часто трапляються монтморилоніт і змішаношаруваті утворення; для них характерна більша кількість мінеральних видів – з'являються високомагнезійні глинисті мінерали (коренсит, палигорскіт, сепіоліт, тальк). Натомість в асоціаціях глинистих мінералів евапоритів, які утворилися на етапах хлоркальцієвого типу морської води, набір мінералів менший, а високомагнезійні мінерали описані в поодиноких випадках. Підвищений вміст магнію в морській воді сульфатного типу є основним фактором формування високомагнезійних силікатів соленосних відкладів.

Склад асоціацій глинистих мінералів залежить від концентрації розсолів у солеродному басейні: із її збільшенням нестабільні мінерали трансформуються, що теоретично призводить до зменшення кількості мінералів в асоціаціях. Однак було встановлено, що соленосні відклади вищих стадій концентрації розсолу часто все ще містять нестійкі глинисті мінерали – продукти неповного перетворення значної кількості пірокластичного матеріалу одновікової з евапоритовим процесом вулканічної діяльності.

Основним чинником, що визначає склад асоціацій глинистих мінералів евапоритових формацій фанерозою, був хімічний тип морської води, з якої формувалися розсоли солеродних басейнів.

Геохімічні дослідження розсіяної органічної речовини і рідких включень із ВВ фазою в галогенних відкладах Верхньопечорського басейну (із нафтогазонасними покладами в підстильних відкладах) свідчать про наявність у них алохтонних бітумоїдів і дозволяють використовувати цей метод для прогнозу перспективності інших площ нафтогазонасних провінцій на можливу наявність покладів нафти і газу.

Аналіз результатів пошукових робіт на нафту і газ на низці площ Закарпатського прогину вказує на існування в геологічному розрізі флюїдонасичених колекторів і на перспективи відкриття нових скупчень вуглеводнів. Геохімічні дослідження, проведені в прогині, довели ефективність застосування методу газодобітної зйомки при пошукових роботах на нафту і газ, оцінюючи перспективи флюїдонасичення виявлених сейсмозвідкою структур.

- Галамай, А. Р. (2001). *Фізико-хімічні умови формування баденських евапоритових відкладів Карпатського регіону* [Автореф. дис. канд. геол. наук]. Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. Львів.
- Галамай, А. Р., & Бараненко, О. Б. (2004). Прояви вуглеводнів у баденських солях Передкарпаття і Закарпаття. *Мінералогічний збірник*, 54(1), 132–136.
- Галамай, А. Р., Шанина, С. Н., & Игнатович, О. О. (2013). Состав минералообразующих рассолов Верхнепечорского солеродного бассейна на стадии кристаллизации галита. *Записки Российского минералогического общества*, 142(4), 32–46.
- Галамай, А. Р., & Meng, F. (2020). Хімічний склад південно-східної частини крейдового Сакон Нахон солеродного басейну Лаосу у контексті еволюції складу океанічної води. У *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття (MinGeoIntegration XXI)*: тези доповідей Всеукраїнської конференції (Київ, 23–25 вересня 2020 р.) (с. 20–24). Київ.
- Дучук, С. В., & Максимук, С. В. (2019). Нафтогазовий потенціал Закарпатського прогину. У *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання*: тези доповідей науково-практичної конференції (4 жовтня 2019 р., смт Хорошів) (с. 55–61). Київ.
- Дьяконов, А. И., Цхадая, Н. Д., Овчарова, Т. А., Юдин, В. М., Иванов, В. В., & Кузнецов, Н. И. (2002). *Современный эволюционно-динамический метод прогноза нефтегазоносности геолого-экологических регионов особо сложного строения (на примере юга Верхнепечорской впадины)*. Ухта: УГТУ.
- Ковалевич, В. М. (1990). *Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое*. Киев: Наукова думка.
- Ковалевич, В. М., & Вовнюк, С. В. (2010). Вековые вариации химического состава рассолов морских эвапоритовых бассейнов и вод мирового океана. *Литология*, 4, 95–109.
- Коссовская, А. Г., & Дриц, В. А. (1975). Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок. В *Кристаллохимия минералов и геологические проблемы* (с. 60–69). Москва: Наука.
- Литвинюк, С. В. (2007). Геохімічні ореоли у солях над покладами вуглеводнів. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 4, 95–111.
- Максимук, С. В. (2012). Особливості відображення флюїдонасиченості горизонтів Вишнянської площі Зовнішньої зони Передкарпатського прогину в геохімічних полях приповерхневих відкладів. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4(160–161), 109–118.
- Максимук, С. В., & Бодлак, П. М. (2015). Досвід застосування геохімічних методів у комплексних пошукових роботах на нафту і газ у Карпатському регіоні. У *Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки*: тези доповідей Міжнародної наукової конференції, присвяченої 70-річчю геологічного факультету Львівського національного університету ім. Івана Франка (Львів, 7–8 жовтня 2015 р.) (с. 151–152). Львів.
- Московский, Г. А. (1983). *Исследования физико-химических условий седиментации кунгурских галогенных отложений западной части Прикаспийской синеклизы по включениям в минералах* [Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук]. Московский государственный университет. Москва.
- Петриченко, О. Й. (1973). *Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід*. Київ: Наукова думка.
- Раевский, В. И., Фивег, М. П., & Герасимова, В. В. (1973). *Месторождения калийных солей СССР*. Ленинград: Недра.
- Соколова, Т. Н. (1982). *Аутигенное силикатное минералообразование ранних стадий осолонения*. Москва: Наука.

- Франк-Каменецкий, В. А., Котов, Н. В., & Гойло, Э. Л. (1983). *Трансформационные преобразования слоистых силикатов*. Ленинград: Недра.
- Яремчук, Я. В. (2010). Глинисті мінерали евапоритів фанерозою та їхня залежність від стадії згущення розсолів і хімічного типу океанічної води. *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*, 3, 138–146. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2010.147301>
- Яремчук, Я., Вовнюк, С., Гринів, С., Тарік, М., Менг, Ф., Білик, Л., & Кочубей, В. (2017). Умови утворення глинистих мінералів верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійської кам'яної солі формації Соляний кряж, Пакистан. *Мінералогічний збірник*, 67(2), 72–90.
- Яремчук, Я. В., Вовнюк, С. В., & Тарік, М. (2020). Глинисті мінерали еоценової кам'яної солі формації Бахадар Хель, Пакистан. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 1(182), 87–99. <https://doi.org/10.15407/ggcm2020.01.087>
- Бао, Н. Р., Yang, C. Y., & Huang, J. S. (2004). “Evaporation drying” and “reinflusing and redissolving” – a new hypothesis concerning formation of the Ordovician evaporites in eastern Ordos Basin. *Journal of Palaeogeography*, 6, 279–288.
- Berner, R. A., Vandenbrooks, J. M., & Ward, P. D. (2007). Oxygen and evolution. *Science*, 316, 557–558.
- Demicco, R. V., Lowenstein, T. K., Hardie, L. A., & Spencer, R. J. (2005). Model of seawater composition for the Phanerozoic. *Geology*, 33(11), 877–880.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1970). The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentol.*, 15(3–4), 281–346.
- Galamay, A. R., & Bukowski, K. (2011). Skład chemiczny badeńskich solanek z pierwotnych ciekłych inkluzji w halicie, basen Zakarpacki (Ukraina). *Geologia (kwart. AGH)*, 37(2), 245–267.
- Galamay, A. R., Meng, F., Bukowski, K., Ni, P., Shanina, S. N., & Ignatovich, O. O. (2016). The sulphur and oxygen isotopic composition of anhydrite from the Upper Pechora Basin (Russia): new data in the context of the evolution of the sulphur isotopic record of Permian evaporites. *Geological Quarterly*, 60(4), 990–999. <http://dx.doi.org/10.7306/gq.1309>
- Hardie, L. A. (1996). Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. *Geology*, 24, 279–283.
- Horita, J., Zimmermann, H., & Holland, H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3733–3756.
- Iaremchuk, I., Tariq, M., Hryniv, S., Vovnyuk, S., & Meng, F. (2017). Clay minerals from rock salt of Salt Range Formation (Late Neoproterozoic–Early Cambrian, Pakistan). *Carbonates and Evaporites*, 32(1), 63–74. <https://doi.org/10.1007/s13146-016-0294-5>
- Kovalevich, V. M., Peryt, T. M., & Petrichenko, O. I. (1998). Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. *Geology*, 106, 695–712.
- Kovalevych, V. M., Peryt, T. M., Carmona, V., Sydor, D. V., Vovnyuk, S. V., & Halas, S. (2002). Evolution of Permian seawater: evidence from fluid inclusions in halite. *N. Jb. Miner. Abh.*, 178(1), 27–62.
- Kovalevych, V. M., Peryt, T. M., Shanina, S. N., Wieclaw, D., & Lytvyniuk, S. F. (2008). Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt. *Journal of Petroleum Geology*, 31(3), 245–262.
- Kovalevych, V. M., & Vovnyuk, S. V. (2010). Fluid inclusions in halite from marine salt deposits: are they real micro-droplets of ancient sea water? *Geological Quarterly*, 54(4), 401–410.

- Large, R. R., Mukherjee, I., Gregory, D., Steadman, J., Corkrey, R., & Danyushevsky, L. V. (2019). Atmosphere oxygen cycling through the Proterozoic and Phanerozoic. *Mineralium Deposita*, 54, 485–506. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00873-9>
- Lenton, T. M., Daines, S. J., & Mills, B. J. W. (2018). COPSE reloaded: an improved model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Earth-Sci Rev.*, 178, 1–28.
- Lowenstein, T. K., Timofeeff, M. N., Brennan, S. T., Hardie, L. A., Demicco, R. V. (2001). Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science*, 294, 1086–1088.
- Lowenstein, T. K., Timofeeff, M. N., Kovalevych, V. M., & Horita, J. (2005). The major-ion composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7), 1701–1719.
- McCaffrey, M. A., Lazar, B., & Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 928–937.
- Pozo, M., & Calvo, J. P. (2018). An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals*, 8(11), 520. <https://doi.org/10.3390/min8110520>
- Robinson, D., Schmidt, Th., & Santana de Zambora, A. (2002). Reaction pathways and reaction progress for the smectite-to chlorite transformation: evidence from hydrothermally altered metabasites. *J. Metamorph. Geol.*, 20, 167–174. <https://doi.org/10.1046/j.0263-4929.2001.00361.x>
- Schiffman, P., & Staudigel, H. (1995). The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the Basement Complex of La Palma, Canary Islands. *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 487–498.
- Sone, M., & Metcalfe, I. (2008). Parallel Tethyan sutures in mainland South-East Asia: New insights for Palaeo-Tethys closure and implications for the Indosinian orogeny. *Comptes Rendus Geoscience*, 340, 166–179.
- Więclaw, D., Lytvyniuk, S. F., Kovalevych, V. M., & Peryt, T. M. (2008). Inkluzje fluidalne w halicie oraz bituminy w solach ewaporatów mioceńskich ukraińskiego Przedkarpacia jako wskaźnik występowania nagromadzeń węglowodorów w niżey leżących utworach. *Przeгляд Geologiczny*, 56(9), 837–841.
- Yaremchuk, Y., Hryniv, S., Peryt, T., Vovnyuk, S., & Meng, F. (2020a). Controls on Associations of Clay Minerals in Phanerozoic Evaporite Formations: An Overview. *Minerals*, 10(11), 974. <https://doi.org/10.3390/min10110974>
- Yaremchuk, Y. V., Vovnyuk, S. V., & Hryniv, S. P. (2020b). The peculiarities of high-magnesium clay minerals occurrence in Phanerozoic evaporite formation. *Geodynamics*, 1(28), 52–61. <https://doi.org/10.23939/jgd2020.01.052>

Стаття надійшла:
03.02.2021

**Anatoliy GALAMAY, Andriy POBEREZHSKYI, Sofiya HRYNIV,
Serhiy VOVNYUK, Dariya SYDOR, Iaroslava IAREMCHUK,
Sofiya MAKSYMUK, Oksana OLIYOVYCH-HLADKA, Lyudmila BILYK**

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

**GEOCHEMICAL FEATURES OF EURASIAN EVAPORITES
IN THE CONTEXT OF THE CHEMICAL EVOLUTION
OF SEAWATER IN PHANEROZOIC**

Studies of evaporites provide new data to characterize the seawater chemistry in the Early Paleozoic and Middle Mesozoic. In particular, we studied the fluid inclusions in halite from Ordovician (China) and Cretaceous (Laos) evaporites. The corresponding sections on the plot of Ca/SO_4 oscillations curve in the Phanerozoic seawater are updated. The calcium content in seawater concentrated to halite precipitation stage was 45.6 mol %, 485 million years ago and 24.3 mol % 112.2–93.5 million years ago.

By analyzing the previously published and new factual material, it is established that in Permian evaporites the sulfur isotopic composition is inversely correlated with the sulfate ion content in evaporite basin brines. Thus, the evolution of seawater chemistry in Permian is confirmed by the evolution of the isotopic composition of dissolved seawater sulfate.

According to the generalization of 38 Phanerozoic marine evaporite formations, it was found that the peculiarities of the clay minerals associations correlate with the change of the seawater chemical type. Clay minerals associations precipitated from the SO_4 -rich seawater are characterized by a larger set of minerals, among which smectite and mixed-layered minerals often occur; Mg-rich clay minerals (corensite, paligorskite, sepiolite, talc) also occur. Instead, in the associations of evaporite clay minerals formed from the Ca-rich seawater are represented by the smaller amount of minerals, and Mg-rich minerals are extremely rare. The increased content of magnesium in seawater of SO_4 -rich type is the main factor in the formation of Mg-rich silicates in evaporites.

The composition of clay minerals associations depends on the evaporate basin brine concentration; with its increase, unstable minerals are transformed, which theoretically leads to a decrease in the number of minerals in the associations. However, it was found that evaporite deposits of higher stages of brine concentration often still contain unstable clay minerals – products of incomplete transformation of a significant amount of pyroclastic material from coeval volcanic activity.

The main factor determining the composition of clay minerals associations of Phanerozoic evaporites was the seawater (and basin brines) chemical type.

Geochemical studies of scattered organic matter and fluid inclusions with hydrocarbon phase in evaporites of the Upper Pechora Basin (overlying oil and gas deposits) indicate the presence of allochthonous bitumoids and allow to use this method to predict oil and gas potential of other areas.

Analysis of the results of oil and gas exploration in a number of areas of the Transcarpathian Trough indicates the presence of fluid-saturated reservoirs and the prospects for the discovery of new accumulations of hydrocarbons. Geochemical studies proved the effectiveness of gas-flow survey method for oil and gas exploration, assessing the prospects for fluid saturation of seismic structures.

Keywords: fluid inclusions, halit, salt Basin, seawater.